

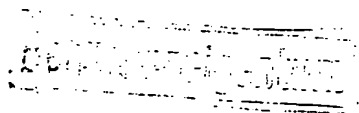
⑤

Int. Cl. 2:

C 25 D 13/24

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 42 626 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 28 42 626

⑫

Aktenzeichen: P 28 42 626.8-45

⑬

Anmeldetag: 29. 9. 78

⑭

Offenlegungstag: 10. 4. 80

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒ ㉓

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zum Auffrischen von Elektroabscheidungsbadern

⑦①

Anmelder:

Shinto Paint Co., Ltd., Amagasaki; Honda Motor Co., Ltd.; Taikisha Ltd.; Tokio (Japan)

⑦④

Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦⑦

Erfinder:

Todoroki, Nobuaki, Warabi; Yasukawa, Junichi, Chigasaki;  
Kawamura, Norio, Kawagoe; Kasai, Akio, Sayama; Kamiyama, Satoru;  
Kawasaki, Toshihiro; Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 42 626 A 1

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ  
(PATENTANWALT VON 1927 - 1975)  
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.  
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.  
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

S 3164

29. SEP. 1978

Shinto Paint Co., Ltd.  
10-73, Minami-Tsukaguchicho 6-chome  
Amagasaki, Japan  
  
Honda Motor Co., Ltd.  
Tokyo, Japan  
  
Taikisha Ltd.  
Tokyo, Japan

---

Verfahren und Vorrichtung zum Auffrischen von Elektroabscheidungs-  
bädern.

---

Patentansprüche

1. Verfahren zum Auffrischen von Elektroabscheidungs-  
bädern, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Elektroabscheidungs-  
bad, das  
ein mit Wasser verdünnbares kationisches Binderharz,  
bei dem es sich um ein Stickstoffatome-enthaltendes  
basisches Harz, das zumindest teilweise mit einer sau-  
ren Verbindung neutralisiert ist, handelt, und

030015/0307

S MÜNCHEN 86 · SIEBERTSTR. 4 · POSTFACH 860720 · KABEL: MUEBOPAT · TEL. (059) 4740 05 · TELEX 5-21285

ORIGINAL INSPECTED

mindestens ein nicht-ionisches Harz in Pulverform, das bei Raumtemperatur fest und beim Erhitzen unter Bildung eines Films aufschmelzbar ist, als wesentliche Komponenten enthält und dessen Zusammensetzung sich mit der Zeit nachteilig verändert hat, einer Ultrafiltration unterwirft und das erhaltene Konzentrat recycclisiert unter Einstellung der Flüssigkeitscharakteristika des Bades, und das erhaltene Filtrat als Verdünnungsmittel für die Auffrischergänzungslösung oder als Spülflüssigkeit für die beschichteten Formkörper verwendet oder verwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Ultrafiltration das Bad mit einer sauren Verbindung in ausreichender Menge versetzt, um das an das nicht-ionische Harzpulver adsorbierte basische Harz zu lösen.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch
  - einen zylindrischen Filter mit einem Einlass für Badflüssigkeit an einem Ende und einem Auslass für filtriertes Konzentrat am gegenüberliegenden Ende, sowie einer Austrittsöffnung für das Filtrat an der Seitenwand,
  - ein Leistungssystem zum Zuführen der Badflüssigkeit entweder zum Einlass oder Auslass durch ein Umschaltventil,
  - ein Leitungssystem zum Abziehen des filtrierten Konzentrats entweder aus dem Auslass- oder Einlassende durch ein Umschaltventil,
  - eine mit der Austrittsöffnung verbundene Leitung zum Abziehen des Filtrats,
  - einen an die letztgenannte Leitung angeschlossenen Fühler zur Bestimmung der Fließrate des Filtrats, der zur Aussendung eines Signals bei wesentlicher Änderung der ab-

030015/0307

getasteten Fliessrate befähigt ist und dabei die angegebenen Umschaltventile in entgegengesetzte Richtungen schaltet.

030015/0307

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft den durch die Patentansprüche näher gekennzeichneten Gegenstand und sie betrifft insbesondere ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Auffrischen einer für die Elektroabscheidung bestimmten Badflüssigkeit, die als wesentliche Komponenten ein kationisches basisches Harz und mindestens ein nicht-ionisches Harz in Form eines feinen Pulvers enthält und das sich im Laufe der Zeit in seiner Zusammensetzung geändert hat.

Es ist bekannt (z.B. aus der US-PS 3 869 366), einen elektrisch leitfähigen Formkörper durch Elektroabscheidung mit einem harzartigen Material zu beschichten, wobei zur Durchführung dieses Verfahrens der Formkörper als Kathode in ein wässriges Bad eingetaucht wird, das (a) ein mit Wasser verdünnbares kationisches Binderharz, bei dem es sich um ein Stickstoffatom-enthaltendes basisches Harz, das zumindest teilweise mit einer sauren Verbindung neutralisiert ist, handelt, und (b) mindestens ein nicht-ionisches Harz in Form von Pulver, das bei Raumtemperatur fest, jedoch beim Erhitzen unter Bildung eines Films aufschmelzbar ist, als wesentliche Komponenten enthält, wobei das nicht-ionische Harzpulver in besonders grossem Überschuss über das kationische Binderharz verwendet wird. Bei Anlegen einer Spannung zwischen der Kathode und einem nicht-korrodierenden elektrischen Leiter als Anode durch das Bad werden das kationische Binderharz und das nicht-ionische Harzpulver auf der Oberfläche des Formkörpers abgeschieden.

Ein derartiges kationisches Elektroabscheidungssystem unter Verwendung eines kationischen Binderharzes ist anderen bekannten, durch Elektroabscheidung bewirkten Beschichtungsmethoden überlegen, zum Beispiel insofern als

030015/0307

- (1) die Coulomb-Effizienz sehr hoch und deshalb ein guter Beschichtungsfilm in sehr kurzer Zeitspanne erzielbar ist,
- (2) die Eigenschaften des Überzugfilms ausgezeichnet sind,
- (3) die hygienischen Verhältnisse in Bezug auf Arbeitsatmosphäre ausgezeichnet sind im Vergleich zu denjenigen bei anderen bekannten Pulverbeschichtungsmethoden, und
- (4) die Betriebsdurchführung sicher ist wegen der zur Anwendung gelangenden nicht-brennbaren Materialien.

Zur Durchführung einer derartigen Elektroabscheidung vom kationischen Typ werden der zu beschichtende Formkörper und die Anode in ein wässriges Bad mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 20 Gew.-% eingetaucht und zwischen den beiden wird eine Spannung angelegt zur Erzielung eines Gleichstromflusses durch das Bad wobei die Ablagerung eines Filmüberzugs auf dem Formkörper erfolgt.

Wird jedoch eine derartige durch Elektroabscheidung bewirkte Beschichtung vom kationischen Typ kontinuierlich durchgeführt, so wird die Badflüssigkeit mit der Zeit verunreinigt, da die in dem zu beschichtenden Formkörper vorliegenden Verunreinigungen im Bad gelöst werden, eine Ansammlung von Neutralisationsmittel, d.h. saurer Verbindung, das Verwendung findet, um das basische Harz in Wasser löslich oder verdünnbar zu machen, in dem Bade erfolgt, und eine Zersetzung der Badkomponenten eintritt, was zur Folge hat, das sich der Überzugsfilm verschlechtert in Bezug auf dessen Finish und sonstigen Eigenschaften.

Zur Auffrischung einer auf diese Weise verschlechterten und

D30015/0307

verbrauchten Badflüssigkeit wird in der Regel das Bad ganz oder teilweise durch eine frische Badflüssigkeit ersetzt. Diese übliche bekannte Methode ist jedoch sehr unwirtschaftlich, da die aktiven Komponenten, die in dem verworfenen Bad noch vorhanden sind, verloren gehen. Es besteht daher ein Bedürfnis nach Mitteln und Wegen, mit deren Hilfe ein Elektroabscheidungsbad noch vor dessen ernsthafter Verunreinigung kontinuierlich aufgefrischt werden kann.

Beim üblichen kontinuierlichen Verfahren zur Elektroabscheidung eines Überzugs auf einen elektrisch leitfähigen Formkörper ändert sich die Zusammensetzung der Komponenten des Elektroabscheidungsbad mit der Zeit und die Konzentration an Neutralisationsmitteln, d.h. saurer Verbindung in dem Bad wird in der Regel erhöht. So wird z.B. mit fortschreitender kontinuierlicher Elektroabscheidung das basische Harz (Binderharz) und das in Form eines feinen Pulvers vorliegende synthetische nicht-ionische Harz verbraucht aufgrund der erfolgten Beschichtung des Formkörpers, der Gehalt an saurer Verbindung, die Verwendung findet, um das basische Harz mit Wasser verdünnbar zu machen zur Herstellung des Binderharzes, wird jedoch nicht in gleichem Masse vermindert, so dass eine Schwankung der Badzusammensetzung die Folge ist. Das Verhältnis dieser Verbindung zum basischen Harz in dem Bad wird demzufolge kontinuierlich erhöht und die Konzentration der Säure in dem Bad steigt entsprechend an. Unter solchen Bedingungen werden das Finish und die sonstigen Eigenschaften des fertigen Überzugfilms nachteilig beeinflusst.

Um diese unerwünschte Ansammlung des Neutralisationsmittels in dem Bad zu verhindern und die aufgezeigten Nachteile auszuschalten, wurden bereits verschiedene Massnahmen vorgeschlagen, z.B. eine Auffrischmethode unter Verwendung einer Auffrischergänzungslösung mit niedrigerer Konzentration an Neutralisationsmitteln, eine Diaphragmamethode unter Verwendung

030015/0307

einer permeablen Membran und einer Gegenelektrode zur elektrischen Entfernung des Neutralisationsmittels aus dem Bad und aus dem System, und eine Ionenaustauschermethode unter Verwendung von Ionenaustauscherharz zur Entfernung des Neutralisationsmittels aus dem Bad. Diese bekannten Auffrischmethoden sind jedoch mit verschiedenen Schwierigkeiten behaftet, z.B. bei der Herstellung der Auffrischergänzungslösung selbst und bei der Einstellung der Flüssigkeitscharakteristika bei aufgefrischtem Bades, da das erfindungsgemäss behandelte Bad von Haus aus eine vergleichsweise geringe Konzentration an Neutralisationsmittel enthält. Die genannte Diaphragmamethode bereitet Schwierigkeiten bei der Apparaturinstandhaltung und die Ionenaustauschermethode ist mühsam und nachteilig wegen auftretenden Verstopfungen mit Harzpartikeln.

Das Problem einer vorteilhaften Auffrischung von Elektroabscheidungsbadern, die zur Durchführung einer kontinuierlichen Elektroabscheidungs-methode verwendet werden, ist daher noch nicht zufriedenstellend gelöst.

Bei einem durch Elektroabscheidung bewirkten Beschichtungsverfahren wird in der Regel ein elektrisch leitfähiger Formkörper mit einer Mischung behandelt, die ein Entfettungsmittel (einschliesslich von Natriumsilikat und Ätznatron) Phosphorsäure, Zink, Eisenionen und dergleichen enthält. Diese Chemikalien werden jedoch von dem Formkörper in das Elektroabscheidungsbad während der Durchführung der Elektroabscheidung überführt. Das Vorliegen solcher Materialien und insbesondere von Kationen in dem Bad übt einen grossen Einfluss auf die Badflüssigkeitscharakteristika aus, bewirkt einen Anstieg des reaktiven Stroms bei der Elektroabscheidung und führt zu chemischen Änderungen im Bad oder Überzugsfilm, so dass eine Verschlechterung der Elektroabscheidungscharakteristika, z.B. des Finish, der Eigenschaften des fertigen Über-

030015/0307



zugsfilms und dergleichen die Folge ist.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das mögliche Eindringen dieser schädlichen Chemikalien in das Bad zu verhindern, jedoch konnten diesbezüglich keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Es besteht daher auch seit langem bereits das Bedürfnis nach Mitteln und Wegen, um derartige schädliche Substanzen aus dem Bad kontinuierlich zu entfernen. Hinzu kommt, dass die angegebenen Substanzen mit der Zeit im Bad verändert werden durch Hydrolyse oder andere chemische Reaktionen, so dass die Verschlechterung der Elektroabscheidungscharakteristika entsprechend gefördert wird.

In bezug auf die Änderung der Zusammensetzung des Elektroabscheidungsbad mit der Zeit bestehen auch noch verschiedene unbekannte Faktoren und der genaue Mechanismus ist noch nicht restlich aufgeklärt. Es wird angenommen, dass in einem üblichen bekannten Bad verschiedene chemische Änderungen des vorhandenen kationischen synthetischen Harzes die Hauptursache für die Verschlechterung des Bades sind. In dem erfindungsgemäss behandelten Elektroabscheidungsbad ist jedoch der Gehalt an kationischem synthetischem Harz nicht so hoch wie in einem üblichen Bad, das kein nicht-ionisches Harzpulver enthält. In diesem Falle dürfte daher der angegebene Grund nicht die tatsächliche Ursache sein. Unter solchen Bedingungen wird nämlich das basische Harz an das Harzpulver adsorbiert, was offensichtlich die Hauptursache für die festgestellte Verschlechterung des Bades ist.

In der Regel ist das basische synthetische Harz partiell neutralisiert mit einer sauren Verbindung bis zu einem Neutralisationsgrad von etwa 50 bis 70 % und das auf diese Weise partiell neutralisierte kationische Harz wird zur Herstellung eines Elektroabscheidungsbad verwendet (die

030015/0307

Messung des Neutralisationsgrades wird weiter unten erläutert). Wie bereits erwähnt, werden das Finish und die Eigenschaften des fertigen Überzugsfilms extrem stark beeinträchtigt, wenn im Laufe der Zeit in dem Bad feines Harzpulver vorliegt, das überschüssige Mengen an basischem synthetischem Harz in oberflächlich gebundener oder absorbierter Form trägt. Auch in dieser Hinsicht besteht daher seit langem ein Bedürfnis nach einem vorteilhaften Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung schädlicher Substanzen aus einem Elektroabscheidungsbad.

Die aufgezeigten Probleme werden durch das erfindungsgemässe Verfahren und die Vorrichtung zu dessen Durchführung in besonders vorteilhafterweise gelöst.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Zeichnung näher veranschaulicht, in der darstellen

Fig. 1 ein schematisches Blockdiagramm der erfindungsgemässen Vorrichtung und

Fig. 2 eine schematische Ansicht des zur Durchführung des Beispiels 2 verwendeten Zink-behandelten Eisenbleches.

Die aufgezeigten Nachteile des Standes der Technik werden erfindungsgemäss dadurch behoben, dass das schlecht gewordene Elektroabscheidungsbad des angegebenen Typs einer Ultrafiltration unterworfen wird. Zur Durchführung der Ultrafiltration wird ein poröses Filtermaterial mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,001 bis 2,0  $\mu$  verwendet. Das erhaltene Filtrat, das nachteilig verändertes basisches Harz, eine überschüssige Menge an saurer Verbindung und andere schädliche Verunreinigungen enthält, wird als Verdünnungsmittel für Auffrischergänzungsflüssigkeit oder als Spül- bzw. Waschflüssig-

030015/0307

keit für bestimmte Formkörper verwendet oder verworfen.

Erfindungsgemäss erweist es sich als besonders vorteilhaft, vor der Ultrafiltration, den Neutralisationsgrad des basischen Harzes zu erhöhen durch Zugabe einer sauren Verbindung zu dem Bad, wodurch die Abtrennung von überschüssigem, anhaftendem oder adsorbiertem basischem Harz von dem feinen Harzpulver und das Lösen desselben in das Bad bewirkt wird. Dies ergibt sich auch aus der Tatsache, dass der Auffrischeffekt um so grösser ist, je höher der Neutralisationsgrad ist.

Die Menge an zugesetzter saurer Verbindung in der ersten Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens ist nicht kritisch, sofern dafür gesorgt wird, dass sie hoch genug ist, um das basische synthetische Harz, das im Überschuss an dem feinen Harzpulver haftet, zu lösen. Die Menge an saurer Verbindung wird jedoch in der Regel so gewählt, dass sie einen Neutralisationsgrad von 80 % oder mehr für das basische Harz ergibt, oder dass sie ausreicht, um den Neutralisationsgrad des zu behandelnden, in dem Bad vorliegenden basischen Harzes um 20 % oder mehr zu erhöhen. In der Regel steigt die Abtrennung und Lösung des basischen synthetischen Harzes proportional mit der Zunahme des Neutralisationsgrades über dieses Niveau. Es sind daher weitaus bessere Ergebnisse erzielt worden, wenn die Menge an saurer Verbindung so stark erhöht wird, dass sie ausreicht, um den Neutralisationsgrad um 40 % oder mehr zu steigern. Um eine vollständige Lösung des basischen Harzes mit der sauren Verbindung zu bewirken, reicht es in der Regel aus, das Bad 4 Stunden lang oder länger kontinuierlich zu rühren. Die Zeit des Rührens ist jedoch bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nicht kritisch und sie kann selbstverständlich variieren je nach Verschlechterungsgrad der zu behandelnden Badflüssigkeit.

030015/0307

Als saure Verbindung in der angegebenen Verfahrensstufe eignet sich jeder Typ von saurer Verbindung einschliesslich von organischen und anorganischen Säuren. Vorzugsweise wird jedoch die gleiche saure Verbindung verwendet wie bei der Herstellung des partiellen neutralisierten kationischen Harzes für das ursprüngliche Bad, um die Möglichkeit auszuschalten, dass ein unterschiedlicher Typ von saurer Verbindung in das Bad gelangt. Typische geeignete saure Verbindungen sind z.B. organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Weinsäure und Milchsäure, sowie anorganische Säuren, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Borsäure.

Wenn eine saure Verbindung dem Bad zugesetzt werden soll, wird zunächst der Neutralisationsgrad des basischen Harzes in den verschlechterten Badflüssigkeit bestimmt und danach die saure Verbindung in einer Menge zugesetzt, die ausreicht, um den Neutralisationsgrad des Bades in der oben angegebenen Weise zu erhöhen.

Erfindungsgemäss wird in der zweiten Stufe die in der angegebenen Weise mit Säure versetzte Badflüssigkeit einer Ultrafiltration (im folgenden abgekürzt mit UF) unterworfen unter Erzielung eines Filtrats und einer konzentrierten Restflüssigkeit. Das Filtrat enthält in nachteiliger Weise verändertes kationisches Harz, überschüssige Mengen an saurer Verbindung und andere schädliche Verunreinigungen und es wird als Verdünnungsmittel für Auffrischergänzungsflüssigkeit oder als Spülflüssigkeit für beschichtete Artikel verwendet oder verworfen. Das erhaltene Konzentrat wird einer Auffrischergänzungsflüssigkeit zugesetzt und recycclisiert, um die Flüssigkeitscharakteristika des Elektroabscheidungsbad einzustellen.

030015/0307

Zur Durchführung der Ultrafiltration ist jeder beliebige handelsübliche Ultrafiltrationsapparat mit Röhren-, Spiral- oder Plattenstruktur aus einem porösen Filtermaterial mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,001 bis 2  $\mu$  verwendbar, z.B. die unter dem Handelsnamen "Emby" (Fujiyu K.K.), "Abeor" (Japan Abcor Co.) und "Yumicron" (Yuasa Denchi K.K.) bekannten Apparaturen.

Die Ultrafiltration wird in der Regel bei einem Druck von 0,2 bis 3,0 bar (0,2 bis 3,0 kg/cm<sup>2</sup>) durchgeführt. Vorzugsweise wird erfindungsgemäss jedoch eine Filtervorrichtung verwendet, die eine konstante Fliessrate des Filtrats ergibt. Diesbezüglich sind übliche bekannte Filtermethoden unbefriedigend, da die Filtrationsrate allmählich erniedrigt wird aufgrund einer Verstopfung des Filters mit der Zeit. Dieses Problem wurde daher untersucht und zu dessen Lösung wurde erfindungsgemäss ein sehr wirksamer Weg gefunden, der darin besteht, dass vorzugsweise eine zu filtrierende Elektroabscheidungs-Badflüssigkeit abwechselnd zu einem Einlass- oder Auslassende des Filters über ein Umschaltventil geführt wird, das automatisch in entgegengesetzte Richtungen geschaltet wird, je nach Fliessratenänderung der Filtrats, so dass eine konstante Fliessrate des Filtrats in sehr einfacher und genauer Weise bewirkt wird.

Diese Filtration kann sehr wirksam bei Verwendung eines bevorzugten Typs von erfindungsgemässer Vorrichtung, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist, durchgeführt werden. Aus der Fig. ist ein Elektroabscheidungs-Flüssigkeitstank 1, eine Elektroabscheidungs-Badflüssigkeit 2 und ein Ultrafilter 3 ersichtlich, der oberhalb des Tanks 1 vorgesehen ist. Das Filter 3 umfasst ein Gehäuse 4 mit einem Einlass 4a für Badflüssigkeit am einen Ende, einen Auslass 4b für das Konzentrat am anderen Ende und eine zusätzliche Austritts-

030015/0307

Öffnung 4c für das Filtrat an dessen Seitenwand, wobei ein beutelähnlicher Ultrafilter 5 in dem Gehäuse als Filterpatrone angeordnet ist. Die über Einlass 4a zum Filter 5 geförderte Badflüssigkeit wird filtriert und das filtrierte Konzentrat wird von Auslass 4b abgezogen, und das Filtrat wird von der Austrittsöffnung 4c abgeführt. Ferner ist vorgesehen eine Leitung 6 zur Förderung der Badflüssigkeit vom Tank 1 zum Filter 3 sowie eine Pumpe 7 zum Pumpen der Badflüssigkeit. Die Badflüssigkeit kann über ein Dreiweg-Umschaltventil 8 entweder zum Einlass 4a oder Auslass 4b gefördert werden. Leitung 9 dient zur Führung des aus dem Filter 3 abgezogenen filtrierte Konzentrats in den Badflüssigkeitstank 1. Diese Leitung ist über das Dreiweg-Umschaltventil 10 sowohl mit dem Einlassventil 4a als auch dem Einlass 4b des Filters 3 verbunden. Leitung 11 dient zur Förderung des aus der Austrittsöffnung 4c des Filters 3 abgezogenen Filtrats zu einem separat angeordneten Filtrat-tank 13, und ein Filtrat-Fliessratenfühler, der auf halbem Wege zu Tank 13 vorgesehen ist, fühlt die Fliessrate in Leitung 11 ab und schaltet die angegebenen Ventile 8 und 10 in entgegengesetzte Richtungen, wenn die Fliessrate des Filtrats in Leitung 11 einen vorbestimmten Wert unterschreitet.

Die Arbeitsweise ist wie folgt. Unter normalen Bedingungen ist die Badflüssigkeits-Förderleitung 6 über das Dreiwegventil 8 mit dem Einlass 4a des Filters 3 verbunden und die Konzentratsammelleitung 9 ist über das Dreiwegventil 10 mit dem Auslass 4b des Filters 3 verbunden, wie dies in Fig. 1 durch ausgezogenen Pfeile angedeutet ist. Die Badflüssigkeit 2 im Tank 1 wird mit Hilfe der Pumpe 7 in die Filterpatrone 5 gepumpt und dort filtriert. Das Filtrat 12 wird aus der Austrittsöffnung 4c abgezogen, im Filtrattank 13 gesammelt und danach den oben angegebenen Zwecken zugeführt. Das filtrierte Konzentrat wird vom Auslass 4b abgezogen und in

030015/0307

den Badflüssigkeitstank 1 durch Leitung 9 zurückgeführt. Bei fortschreitender Filtration sammelt sich die Harzpulverkomponente der Badflüssigkeit 2 auf der Einlassseite 4a des Filters 5 allmählich an und die Fliessrate des Filtrats 12 in Leitung 11 nimmt dementsprechend ab, was von dem Fühler 14 registriert wird. Sobald die Fliessrate des Filtrats 12 in Leitung 11 auf einen vorbestimmten Wert abfällt, gibt der Fühler 14 ein Signal, das die Dreiwegventile 8 und 10 in entgegengesetzte Richtungen schaltet, so dass die Badflüssigkeit 2 im Tank 1 nunmehr zum Auslass 4b des Filters 3 fliessen und das filtrierte Konzentrat aus dem Einlass 4a abfliessen kann, wie dies durch die gestrichelten Pfeile in Fig. 1 angedeutet ist. Ein Verstopfen des Filters 5 wird somit vermieden und die gewünschte Fliessrate des Filtrats wieder erreicht, so dass eine sehr wirksame Filtration in kontinuierlicher Weise die Folge ist.

Obwohl die Zusammensetzung des auf diese Weise erfindungsgemäss erhaltenen Filtrats etwas variieren kann, je nach Typ der verwendeten Apparatur, liegt der Feststoffgehalt in der Regel unter 1 Gew.-%, der Säuregehalt beträgt etwa 50 % der ursprünglich in der schlecht gewordenen Badflüssigkeit vorhandenen Menge und die schädlichen Kationen, wie Alkali- und Erdalkalimetalle, machen nicht mehr als etwa 70 Gew.-% der in der ursprünglichen, in nachteiliger Weise veränderten Badflüssigkeit vorhandenen Menge aus.

Bezüglich Detailangaben des Elektroabscheidungsverfahrens unter Verwendung des kationischen Binderharzes wird auf US-PS 3 869 366 verwiesen und ein kurzer Überblick wird im folgenden gegeben.

Typische, erfindungsgemäss verwendbare basische Harze sind z.B. amingruppenhaltige Epoxyharze (Aminoepoxyharze), Aminoacrylharze, Polyamidharze und dergleichen. Nicht-ionische

030015/0307

synthetische Harze, die in Form von Pulver vorliegen und zusammen mit den basischen Harzen verwendbar sind, sind z.B. Epoxyharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Acrylharze und dergleichen. Die Erfindung ist jedoch keineswegs auf die Verwendung der angegebenen Harze beschränkt.

Typisch geeignete saure Verbindungen, die zur partiellen Neutralisation der basischen synthetischen Harze unter Bildung kationischer Binderharze geeignet sind, sind z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Borsäure, doch sind ebenso andere organische und anorganische Säuren verwendbar.

Zur Durchführung der Elektroabscheidung werden in der Regel die folgenden Bedingungen verwendet:

Feststoffgehalt im Bad	10 bis 20 Gew.-%
pH-Wert	4,5 bis 6,0
Gewichtsverhältnis von basischem synthetischem Harz zu nicht-ionischem Harzpulver	1:1 bis 1:10

Das Bad wird bei 20 bis 30°C gehalten und zwischen der Kathode (dem zu beschichtenden Formkörper) und einer korrosionsfesten Anode, (z.B. einer Elektrode aus rostfreiem Stahl oder Kohlenstoff) wird eine Spannung angelegt, um Gleichstrom (etwa 50 bis 600 V) 5 bis 30 Sekunden lang durch das Bad fließen zu lassen. Der auf diese Weise erhaltene beschichtete Formkörper wird mit Wasser gewaschen, mit Wasser extrahiert, getrocknet und danach unter vorbestimmten Bedingungen gebrannt.

030015/0307



Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, wobei alle Teile Gewichtsteile bedeuten, sofern nichts anderes angegeben ist. Die angegebenen Testergebnisse wurden durch folgende Bestimmungen erhalten:

(A) Bestimmung des Basizitätswerts des basischen Harzes:

Etwa 1 g säurefreies nicht-neutralisiertes basisches Harz werden in einen Erlenmeyer-Kolben eingebracht und in 60 ml Dioxan (erforderlichenfalls unter Erhitzen) gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen Methylrotlösung, wird die erhaltene Lösung titriert mit 1/10 N-HCl. Das bis zum Entfärbungspunkt erforderliche Volumen an Säure (ml) wird nach Umrechnung in ml pro g basisches Harz als der Basizitätswert des getesteten Harzes angegeben.

(B) Bestimmung des Säurewerts der Badflüssigkeit:

Die Elektroabscheidung-Badflüssigkeit wird zunächst (bei 1000 upm und darüber) ultrazentrifugiert und 20 ml des erhaltenen Überstands werden in einen Erlenmeyer-Kolben eingebracht und mit 100 ml Dioxan versetzt. Nach gutem Vermischen wird die Lösung mit einigen Tropfen Thymolblaulösung versetzt und mit alkoholischer 0,1 N KOH-Lösung bis zum Entfärbungspunkt titriert. Die dazu erforderliche Menge an Alkalilösung (ml) wird nach Umrechnung in ml pro g Feststoffkomponente als Säurewert der Badflüssigkeit angegeben.

(C) Berechnung des Neutralisationsgrads:

$$\text{Neutralisationsgrad} = \frac{\text{Säurewert des Bades}}{\text{Basizitätswert des basischen Harzes}} \times 100$$

030015/0307

Beispiel 1

- (1) Herstellung von mit Wasser verdünnbarem kationischem Binderharz:

253 Teile handelsübliches Aminoepoxyharz ("Epikote 1001" der Shell Chemical Co.), 47 Teile Diäthanolamin und 128 Teile Isopropylalkohol wurden bei 85 bis 90°C 4 Stunden lang miteinander umgesetzt unter Bildung eines flüssigen Aminoepoxyharzes. 20 Teile Propionsäure und 552 Teile reines Wasser wurden sodann zu dem Harz zugegeben unter Erzielung einer mit Wasser verdünnbaren kationischen Binderharzflüssigkeit mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt und einem Neutralisationsgrad von 60 %.

- (2) Herstellung von nicht-ionischem feinteiligem synthetischem Harzpulver:

88 Teile handelsübliches Aminoepoxyharz ("Epikote 1007" der Shell Chemical Co.), 262 Teile eines anderen handelsüblichen Aminoepoxyharzes ("Epikote 1004" der Shell Chemical Co.), 0,7 Teile eines handelsüblichen oberflächenaktiven Mittels ("Miki-levelling conc." der Kyoeisha Oil & Fat Chem. Co.), 18 Teile Dicyandiamid, 137 Teile handelsübliches Titanoxid ("Titanium oxide R-550" der Ishihara Sangyo-Sha) und 3 Teile handelsüblicher Russ ("Carbon black MA-100" der Mitsubishi Chemical Co.) wurden zusammengeschmolzen und in einem Extruder in üblicher bekannter Weise geknetet. Das erhaltene Produkt wurde in einem Brecher zerkleinert zu einem feinen Epoxyharzpulver mit einer durchschnittlichen Grösse von 7 $\mu$ .

030015/0307

(3) Herstellung eines Elektroabscheidungsbadess: 2842626

710 Teile reines Wasser wurden zu 355 Teilen des gemäß (1) erhaltenen, mit Wasser verdünnbaren kationischen Harzes zugegeben und das Gemisch wurde mit einem Löser gut gerührt unter Bildung einer mit Wasser verdünnbaren kationischen Harzflüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-%. Die erhaltene Flüssigkeit wurde allmählich zu 373 Teilen des in (2) erhaltenen feinteiligen Epoxypulvers zugegeben. Das Gemisch wurde 30 min lang gerührt und weitere 1762 Teile reines Wasser wurde zugesetzt und das Gemisch wurde auf einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-% eingestellt. Die Eigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika des auf diese Weise erhaltenen Elektroabscheidungsbadess (I) sind in der unten angegebenen Tabelle I aufgeführt.

Die erhaltene Badflüssigkeit (I) wurde bei 30°C gehalten und 20 Tage lang wurde Luft durchgeleitet, um eine nachteilige Veränderung der Badflüssigkeit zu bewirken. Die dabei erhaltene Badflüssigkeit (II), deren Neutralisationsgrad 44 % betrug, wurde in gleicher Weise wie die Flüssigkeit (I) für die Elektroabscheidung auf elektrisch leitfähige Formkörper verwendet. Das Aussehen des Überzugsfilms war ungleichmässig, ähnlich einer Zitrusfrucht. Die Eigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika dieser Badflüssigkeit (II) sind in Tabelle I ebenfalls angegeben.

(4) Erfindungsgemässes Verfahren:

Stufe 1

6,6 Teile Propionsäure wurden zu der angegebenen Badflüssigkeit (II) zugegeben, um den Neutralisationsgrad auf 100 % zu erhöhen. Die kontinuierliche Luftzufuhr

030015/0307

ORIGINAL INSPECTED

wurde gestoppt und das Gemisch wurde gut gerührt. Die Charakteristika der auf diese Weise erhaltenen Badflüssigkeit (III) sind in Tabelle I aufgeführt.

#### Stufe 2

Die Badflüssigkeit (III) wurde sodann unter Verwendung eines UF-Apparats einer Ultrafiltration unterworfen, um das in nachteiliger Weise veränderte basische Harz und überschüssige Mengen an saurer Verbindung daraus zu entfernen. Als UF-Apparat wurde eine handelsübliche Vorrichtung ("Emby UF" der Fujiyu K.K.) verwendet. Der Betriebsdruck betrug 0,8 bar (0,8 kg/cm<sup>2</sup>) und die verwendete Filterpatrone besass einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,8  $\mu$ . Unter Verwendung des angegebenen UF-Apparats wurden zunächst 1500 Teile Filtrat aus der Badflüssigkeit (III) entfernt und das gewonnene Konzentrat wurde mit 1500 Teilen reinem Wasser versetzt, worauf zusätzliche 1500 Teile Filtrat erneut aus dem System entfernt wurden. Die Charakteristika der auf diese Weise erhaltenen Badflüssigkeit (IV) sind in Tabelle I aufgeführt. Der Feststoffgehalt des auf diese Weise abgetrennten Filtrats betrug 0,5 Gew.-% und das Filtrat enthielt Säure in einer Menge, die fast 50 Gew.-% der gesamten, in der ursprünglichen Badflüssigkeit vor der UF-Behandlung vorhandenen Säure ausmachte. Die Badflüssigkeit (IV) wurde sodann mit 50 Teilen des angegebenen kationischen Harzes und 1450 Teilen reinem Wasser versetzt unter Gewinnung der Flüssigkeit (V). Bei Verwendung dieser Flüssigkeit (V) in einer Elektroabscheidungsoperation wurde ein Überzugsfilm mit sehr schöner und glatter Oberfläche erhalten. Die Eigenschaften und die Elektroabscheidungscharakteristika der Badflüssigkeit (V) sind in der folgenden Tabelle I ebenfalls aufgeführt.

030015/0307

Tabelle I

	Badflüssigkeit				
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Flüssigkeits- charakteristika:					
Feststoffgehalt (Gew.-%)	15	15	15	27,3	15
pH-Wert	5,15	5,6	4,8	5,05	5,10
PO/Bi* (Gew.-Verhältnis)	3,5/1	3,5/1	3,5/1	4,0/1	3,5/1
Neutralisationsgrads (%)	60	44	100	68	66
Gesamtvolumen des Bades (Teile)	3200	3200	3200	1700	3200
Elektroabscheidungs- charakteristika:					
Filmdicke ( $\mu$ )	56 - 58	95 - 110			50 - 52
Coulomb-Effizient (mg/c)	74	118			71
Aussehen des Über- zugsfilms	sehr schön glatt und gleichmässig	ungleich- mässig, diskre- te Zitronen- schalenstruktur			sehr schön glatt und gleichmässig

\* PO/Bi bedeutet das Gew.-Verhältnis des feinteiligen nicht-ionischen synthetischen Harzpulvers zu dem mit Wasser verdünnbaren kationischen Binderharz im Elektroabscheidungsbad.

Elektroabscheidungsbedingungen:

200 V, 15 s, 25°C

Brennbedingungen:

5 min bei 80°C; erhöht auf 200°C innerhalb von 13 min und bei 200°C 15 min lang gehalten.

030015/0307

## Beispiel 2

Ein mit Wasser verdünnbares kationisches Binderharz und ein nicht-ionisches feinteiliges Epoxyharzpulver wurden wie in Beispiel 1 hergestellt. 400 Teile des kationischen Harzes wurden mit 800 Teilen reinem Wasser versetzt und das Gemisch wurde mit einem Löser gut gerührt unter Erzielung einer mit Wasser verdünnbaren kationischen Harzflüssigkeit mit 10 Gew.-% Feststoffgehalt. Die erhaltene Harzflüssigkeit wurde allmählich zu 360 Teilen des angegebenen feinteiligen Epoxyharzpulvers zugegeben und das Gemisch wurde etwa 30 min lang gerührt. Danach wurde das Gemisch mit 1640 Teilen reinem Wasser versetzt unter Erzielung einer verdünnten Badflüssigkeit (I) mit 50 Gew.-% Feststoffgehalt. Die Eigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika der Badflüssigkeit (I) sind in der unten angegebenen Tabelle II aufgeführt.

Unter Verwendung dieser Badflüssigkeit (I) und unter Verwendung einer Zink-behandelten Testplatte des in Fig. 2 gezeigten Typs als Kathode wurde eine Elektroabscheidung durchgeführt. In diesem Falle wurde die Testplatte nach einem üblichen bekannten Zinkplatinierungsverfahren hergestellt und in nassem Zustand ohne zu trocknen verwendet. Die Elektroabscheidung wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Spannung	250 V
Zeit	10 s
Temperatur	25°C.

Nach Beschichten von 50 Prüflingen wurden die Badflüssigkeitseigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika bestimmt. Wie aus Tabelle II ersichtlich, zeigte sich, dass das Verhältnis von Säure zu mit Wasser verdünnbarem kationischem Harz in dem Bad erhöht wurde, die Überzugsfilmdicke abnahm und das Gleich-

030015/0307

gewicht der Komponenten in dem Bad verloren ging. Diese Badflüssigkeit wird mit (II) bezeichnet. In der Badflüssigkeit (II) wurde festgestellt, dass die Na-Ionenkonzentration 24 ppm betrug, die Zn-Ionenkonzentration von 0,5 ppm auf 11 ppm erhöht und die Fe-Ionenkonzentration ebenfalls erhöht wurde, und zwar von 0,5 ppm auf 6 ppm. Dies dürfte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass Metallionen, die auf der Oberfläche jedes Prüflings abgelagert sind oder in dem Zwischenraum zwischen den übereinander angeordneten Prüflingen gelangen, herausgelöst und in die Badflüssigkeit überführt werden.

Badflüssigkeit (II) wurde sodann filtriert unter Verwendung einer handelsüblichen UF-Apparatur, durchschnittlicher Porendurchmesser  $8 \mu$  ("Abcor" der Japan Abcor Co.) und 800 Teile des Filtrats wurden abgezogen. Die Charakteristika der auf diese Weise erhaltenen Badflüssigkeit (III) sind in Tabelle II aufgeführt. Der Feststoffgehalt des Filtrats betrug 0,5 Gew.-% und der Säuregehalt entsprach 50 Gew.-% der gesamten, im ursprünglichen Elektroabscheidungsbad vorhandenen Säure. Verschiedene Metallionenkonzentrationen sind in Tabelle II ebenfalls gezeigt.

Die Badflüssigkeit (II) wurde sodann mit 127 Teilen des angegebenen kationischen Harzes, 110 Teilen des nicht-ionischen feinen Harzpulvers und 863 Teilen reinem Wasser versetzt unter Erzielung einer Badflüssigkeit (IV), die für eine Elektroabscheidungsoperation verwendet wurde. Der dabei erhaltene beschichtete Formkörper wurde mit einem Gemisch aus dem angegebenen Filtrat und Wasser gewaschen und unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gebrannt. Es wurde wiederum ein sehr schöner, gleichförmiger Überzugsfilm erhalten. Die Flüssigkeitscharakteristika und Elektroabscheidungscharakteristika der Badflüssigkeit (IV) sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt.

030015/0307

Tabelle II

	Badflüssigkeit				
	(I)	(II)	Fil- trat	(III)	(IV)
Charakteristika:					
Feststoffgehalt (Gew.-%)	15,0	11,6	0,5	15,8	15,0
pH-Wert	5,15	5,05		5,10	5,12
PO/Bi*- Verhältnis	3,0/1	2,9/1		3,05/1	3,0/1
Neutralisations- grad (%)	60,0	72		65	63,4
Flüssigkeits- volumen (Teile)	3200	2900		2100	3200
Na-Ion (ppm)	2	24	24	10	7
Zn-Ion (ppm)	weniger als 0,5	11	11	6	3
Fe-Ion (ppm)	weniger als 0,5	6	1	4	2
Elektroabscheidung	250 V,	10 s,	25°C.		
Coulomb-Effizient (mg/c)	68,0	51,0			65,0
Filmdicke (μ)	70 - 72	52 - 53			68 - 70
Aussehen des Films	gleichmässig sehr schön glatt	mässig Zitronen- schalenstruk- tur			gleichmässig sehr schön glatt

\* PO/Bi Gew.-Verhältnis von feinteiligem nicht-ionischem Harzpulver zu kationischem Harz.

030015/0307



### Beispiel 3

Ein mit Zinkphosphat behandelter Stahl-Prüfling mit den Ausmassen 70 x 150 x 0,8 mm wurde an eine Kathode angeschlossen und einer Elektroabscheidung unterworfen unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Badflüssigkeit (I) (die Flüssigkeitseigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika sind in der unten angegebenen Tabelle III), wobei eine Spannung von 200 V bei einer Badtemperatur von 25°C 10 s lang angelegt wurde. Nach der Beschichtung von 100 Prüflingen war der Überzugsfilm des letzten Prüflings dünner als derjenige bei den anfänglich getesteten Prüflingen und das Aussehen des Films war ungleichförmig und ähnlich einer Zitronenschale. Die Charakteristika des auf diese Weise erhaltenen Badflüssigkeit (II) wurden bestimmt und es zeigte sich, dass der Feststoffgehalt 12 Gew.-%, der Neutralisationsgrad 70 %, das Badflüssigkeitsvolumen 2900 Teile, die kationischen Harzfeststoffe 87 Teile und das nicht-ionische feinteilige Harzpulver 261 Teile betrugen. Die Eigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika der Badflüssigkeit (II) sind in Tabelle III aufgeführt.

Das Auffrischen der Badflüssigkeit wurde wie folgt durchgeführt: 253 Teile handelsübliches Epoxyharz ("Epikote 1001" der Shell Chemical Co.), 47 Teile Diäthanolamin und 128 Teile Isopropanol wurden unter Rückfluss bei 85 bis 90°C 4 Stunden lang umgesetzt unter Bildung eines flüssigen Aminoepoxyharzes. Dann wurden 13 Teile Propionsäure und 59 Teile reines Wasser zu der Harzflüssigkeit zugegeben unter Bildung eines mit Wasser verdünnbaren ionischen Harzes mit 60 % Feststoffgehalt und einem Neutralisationsgrad von 40 %. Als UF-Filtrat wurde eine Flüssigkeit verwendet, die aus dem Bad stammte und die gleiche Zusammensetzung hatte wie diejenige der Flüssigkeit (II). Sie wurde erhalten unter Verwendung einer Vorrichtung des Fig. 1 gezeigten Typs und durch Änderung der Dreiwegventile in entgegengesetzte Rich-

030015/0307

tungen mehrere Male im Verlaufe der Filtration (Betriebsdruck 0,8 bar (0,8 kg/cm<sup>2</sup>); durchschnittlicher Porendurchmesser des Filters 0,8  $\mu$ ). Das auf diese Weise erhaltene Filtrat enthielt 0,5 Gew.-Teile Feststoff und 50 % der ursprünglich in der Badflüssigkeit vorhandenen Säure. Dann wurden 30 Teile des angegebenen UF-Filtrats (Feststoffgehalt 0,15 Teile allmählich zu 33 Teilen der angegebenen Auffrischergänzungsflüssigkeit für das kationische Harz (Feststoffgehalt 19,8 Teile) unter Rühren zugegeben und das erhaltene Gemisch wurde gut gerührt unter Erzielung einer Flüssigkeit mit 32 Gew.-Teilen Feststoffgehalt und 43 % Neutralisationsgrad. Sodann wurden 50 Teile an angegebener Badflüssigkeit (II) allmählich unter Rühren zugesetzt und das erhaltene Gemisch wurde zu der Badflüssigkeit (II) zurückgeführt und das Rühren wurde weitere 30 min lange fortgesetzt. 150 Teile der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit wurden allmählich mit 112 Teilen des angegebenen nicht-ionischen feinteiligen Harzpulvers versetzt und das Gemisch wurde gut gerührt, zu dem Bad zurückgeleitet, mit 125 Teilen reinem Wasser versetzt und eine weitere Stunde lang gerührt. Die auf diese Weise erhaltene Badflüssigkeit wird mit (III) bezeichnet.

Bei Durchführung einer Elektroabscheidungsoperation mit dieser Badflüssigkeit (III) wurde ein ausgezeichneter Überzugsfilm mit gleichmässigem und sehr schönen Aussehen erhalten, wie dies auch bei Verwendung der Badflüssigkeit (I) der Fall ist. Die Eigenschaften und Elektroabscheidungscharakteristika der Badflüssigkeit (II) sind in Tabelle 3 angegeben. Der Feststoffgehalt der Badflüssigkeit (III) betrug 15 Gew.-% und der Neutralisationsgrad war 65 %.

030015/0307

2842626

Tabelle III

	Badflüssigkeit		
	(I)	(II)	(III)
Flüssigkeits- eigenschaften:			
Feststoffgehalt (%)	15	12	15
PO/Bi	3,5/1	3,0/1	3,5/1
pH-Wert	5,0	4,7	4,9
Neutralisations- grad (%)	60	70	65
Badvolumen (Teile)	3200	2900	3200
nicht-ionisches Harzpulver (Teile)	373	261	373
kationisches Harz (Teile)	106,5	87	107
Elektroabscheidungs- charakteristika:			
Elektroabscheidungs- bedingungen	200 V,	10 Sekunden,	25°C.
Filmdicke (μ)	54 - 56	38 - 43	50 - 52
Coulomb-Effi- zienz (mg/c)	74	65	70
Brennbedingungen	5 min bei 80°C, erhöht auf 200°C in 13 min und gehalten bei 200°C 15 min lang		
Aussehen	sehr schön glatt, gleichmässig	dünn, Zitronen- schalenstruktur, reich an basischem Harz	sehr schön glatt, gleichmässig

030015/0307

2842626

Nummer:  
Int. Cl.2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

28 42 626  
C 25 D 13/24  
29. September 1978  
10. April 1980

Fig. 1

- 27 -

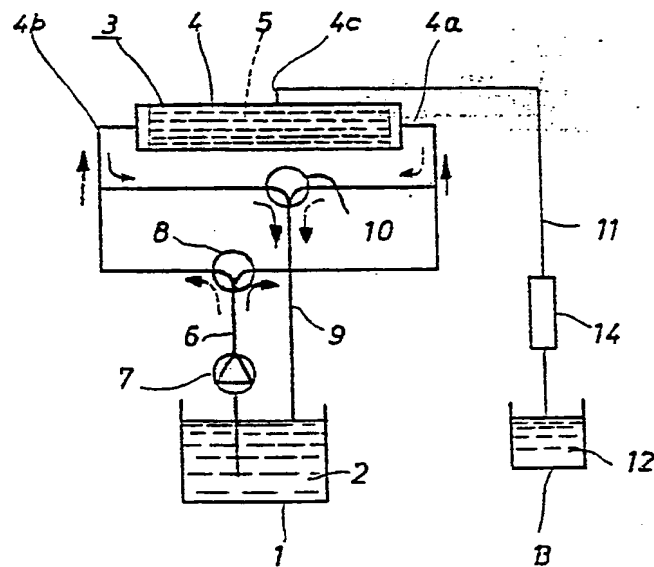
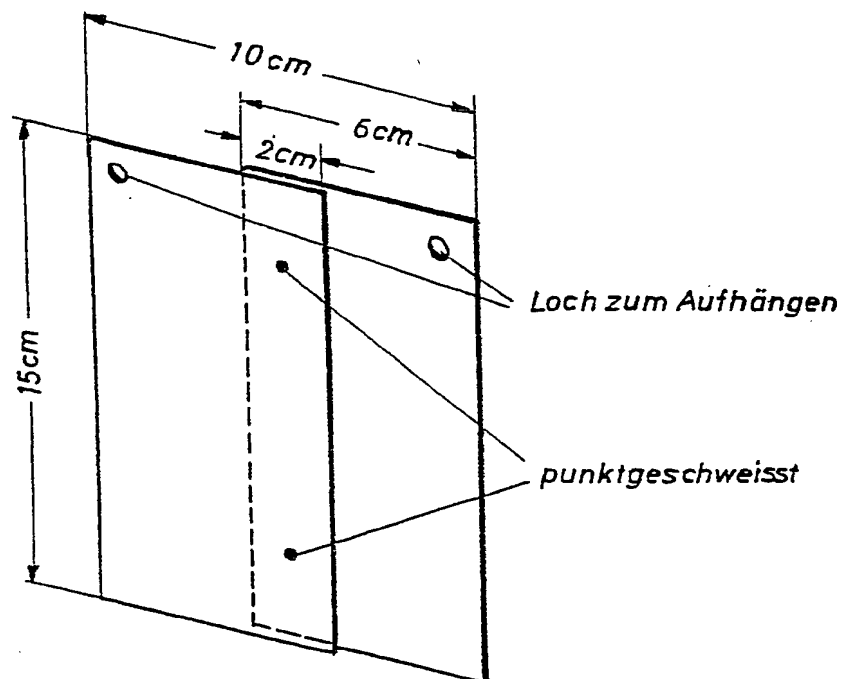


Fig. 2



030015/0307

ORIGINAL INSPECTED